

УДК 543. 253

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДЕСОРБЦИЮ ИОНОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

Т.С.Ивонина, И.Е.Стась, Б.П.Шипунов

Алтайский государственный университет, химический факультет

656049, Барнаул, пр.Ленина, 61

ivonina@chemwood.dcn-asu.ru

Поступила в редакцию 08 июня 2005 г.

Показано влияние природы деполяризатора и фонового электролита на ток пика Pb (II), Cd (II) и Zn (II) в присутствии ионов тетрабутиламмония. Рассмотрена возможность применения высокочастотного электромагнитного поля для устранения влияния поверхностно-активных органических веществ на величину аналитического сигнала определяемых элементов.

Ивонина Татьяна Сергеевна - кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры безопасности жизнедеятельности АлтГУ.

Область научных интересов: инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле.

Автор 2 публикаций.

Стась Ирина Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии АлтГУ.

Область научных интересов: инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле, кинетика электродных процессов в присутствии поверхностно-активных органических веществ.

Автор 45 публикаций.

Шипунов Борис Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии АлтГУ.

Область научных интересов: инверсионная вольтамперометрия.

Автор 50 публикаций.

Поверхностно-активные органические вещества (ПАВ) оказывают разнообразное мешающее влияние на определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). В присутствии ПАВ происходит изменение структуры плотной части двойного электрического слоя (ДЭС), наблюдается эффект «блокировки» поверхности электрода адсорбированным веществом, что приводит к искажению результатов анализа методом ИВА [1].

В работах аналитического характера рассматриваются, главным образом, зависимости тока анодного пика определяемого элемента от природы и концентрации ПАВ, оценивается степень подавления аналитического сигнала того или иного элемента [2]. Для процессов, контролируемых доставкой вещества к поверхности электрода, определяющим должен быть эффект блокировки поверхности, так как диффузионный ток пропорционален площади электрода [3, 4]. Степень заполнения поверхности электрода молекулами ПАВ может зависеть от ряда факторов: потенциала электрода, природы и концентрации фонового электролита, температуры и т.д. Однако в аналитических работах влияние этих факторов на степень подавления сигналов адсорбированными молекулами или ионами ПАВ, как правило, не рассматривается.

Ионы тетрабутиламмония (ТБА⁺) являются катион-активными ПАВ, адсорбируются на поверхности ртути лучше, чем нейтральные молекулы, что обусловлено их электростатическим взаимодействием с отрицательно заряженной по-

верхностью ртути. В случае ионов $[N(C_4H_9)_4]^+$ обычно считают, что в водных растворах алкильные группы вытянуты и между ними внедрены отдельные молекулы воды, более или менее тесно связанные с ионами. Известно, что для иона $[N(C_4H_9)_4]^+$ при $\theta = 1$ поверхностный избыток $\Gamma_m = 2,1 \cdot 10^{-10}$ моль/см² [5].

Устранить мешающее влияние ПАВ можно, используя электрохимическую обработку или облучение исследуемого раствора ультрафиолетом в присутствии фотоактивных веществ [6, 7]. На основе наших предыдущих исследований [8] можно предположить, что под действием высокочастотного электромагнитного (ВЧЭМ) поля на систему электрод-раствор в присутствии ПАВ в ряде случаев также может наблюдаться возрастание сигнала до исходного значения.

Целью данной работы являлось изучение влияния ионов ТБА⁺ на аналитический сигнал Pb (II), Cd (II) и Zn (II) и зависимости степени подавления сигнала от природы фонового электролита, а также исследование возможности восстановления сигналов указанных элементов до первоначального значения под воздействием ВЧ поля.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на отечественном полярографе ПУ-1. В качестве регистрирующего устройства использовали самописец ENDIM-622. Рабочим электродом служил ртутно-пленочный электрод (площадь $S = 0,26$ см²), вспомогательным – насыщенный хлорсеребряный электрод.

В качестве исследуемых элементов были выбраны свинец, кадмий и цинк, традиционно определяемые методом ИВА. Концентрация этих ионов в растворе составляла $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-7}$ М. Стандартный раствор соли свинца готовили следующим образом: навеску карбоната свинца растворяли в уксусной кислоте, затем выпаривали до состояния «влажных солей». Остаток растворяли в деминерализованной воде, получая раствор концентрацией 0,1 моль/л. Стандартные растворы цинка и кадмия (концентрацией 0,1 моль/л) получали растворением навесок соответствующих перекристаллизованных солей. Растворы с меньшей концентрацией готовили путем последовательного разбавления исходных растворов. Для приготовления растворов использовали деминерализованную воду, пропущенную через ионообменник.

В качестве ПАВ использовали тетрабутиламмоний иодид (ТБА⁺). Фоновыми электролитами служили три поверхностно-активных (KCl, KBr, KI) и три поверхностно-неактивных (KF, K₂SO₄,

KClO₄) электролита, концентрацией 0,1 М.

Электроконцентрирование определяемых элементов проводили при потенциале $E_s = -1,4$ В в течение 60 с. Анодные вольтамперограммы регистрировали при скорости развертки потенциала $W = 60$ мВ/с в интервале от $-1,4$ В до 0,1 В. Растворенный кислород удаляли путем продувания газообразным азотом, прошедшим предварительно систему очистки.

ВЧ поле налагали на раствор с помощью генератора ГЗ-19А бесконтактным способом. Ячейка для проведения ВЧ анализа представляла собой тефлоновый стаканчик вместимостью 20 мл. Один из ВЧ электродов располагался в центральной части ячейки и представлял собой латунный стержень (диаметром 6 мм и высотой 45 мм), помещенный в тефлоновую трубку. Вторым ВЧ электродом служила медная фольга, плотно прилегающая к внешней части ячейки. Изучен диапазон частот 30-200 МГц. Выходная мощность генератора составляла 1 Вт.

Результаты и их обсуждение

Изучена зависимость степени подавления аналитических сигналов свинца, кадмия и цинка от концентрации ионов ТБА⁺ при использовании различных фоновых электролитов. Степень подавления рассчитывали как $(I_0 - I_{ТБА})/I_0$, где I_0 – ток пика без ТБА⁺, $I_{ТБА}$ – ток пика в присутствии ТБА⁺.

При увеличении концентрации ионов ТБА⁺ степень подавления сигналов всех исследуемых элементов увеличивается, достигая максимального значения при $C_{ТБА} = 3 \cdot 10^{-4}$ М. Из приведенной на рис. 1 зависимости (фон 0,1 М KI) видно, что сигналы определяемых элементов подавляются в различной степени.

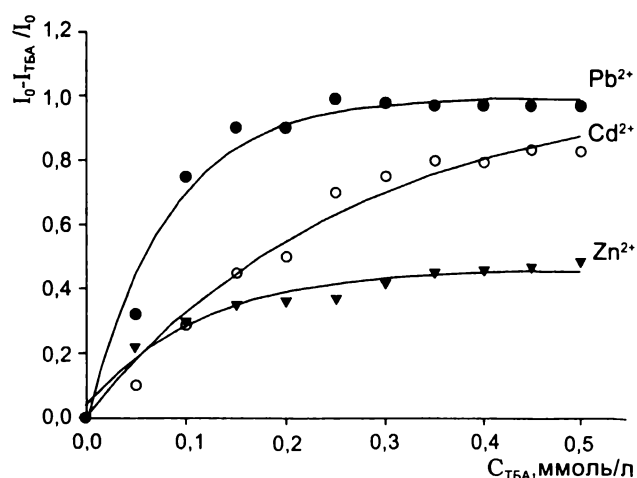


Рис.1. Зависимость степени подавления аналитических сигналов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} от концентрации ионов ТБА⁺. Фон 0,1 М KI, $E_s = -1,4$ В, $t_s = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{Pb} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{Cd} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{Zn} = 5 \cdot 10^{-7}$ М

Сигнал свинца подавляется практически полностью, минимальная степень подавления наблюдается для цинка (0.4). Для сигнала кадмия наблюдается среднее значение степени подавления (0.8).

На рис.2 представлена зависимость степени подавления сигнала кадмия от концентрации ТБА⁺ при использовании поверхностно-активного (KI) и поверхностно-неактивного (K₂SO₄) фоновых электролитов. Видно, что в случае KI сигнал подавляется в большей степени (0.8), чем в случае сульфата калия (0.4).

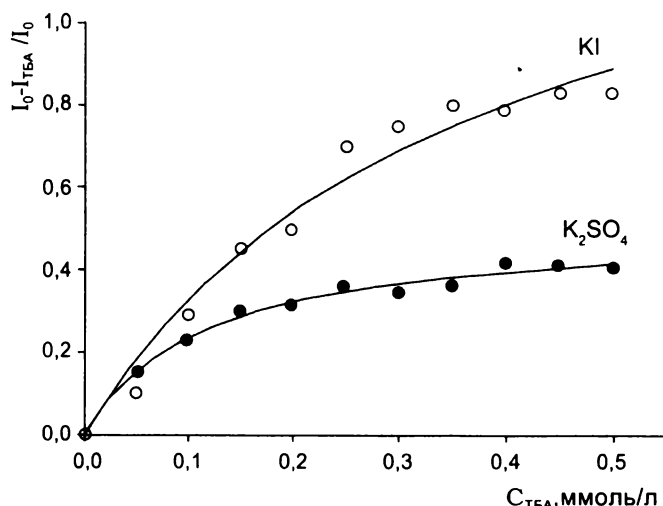


Рис.2. Зависимость степени подавления сигнала Cd²⁺ от концентрации ионов ТБА⁺ при использовании различных фонов. C_{фон} = 0,1 М, E_з = -1,4 В, t_з = 60 с, W = 60 мВ/с, C_{Cd} = 2,5·10⁻⁷ М

В табл. 1 приведены значения максимальной степени подавления сигналов свинца, кадмия и цинка при использовании различных фоновых электролитов. Как видно из таблицы, степень подавления пика свинца и кадмия максимальна на фоне KI, сигнал же цинка на данном фоне подавляется в наименьшей степени. Для цинка максимальное значение степени подавления наблюдается на KCl. Адсорбция ионов ТБА⁺ на поверхности электрода в наименьшей степени влияет на величину пика свинца на фоне KF, а на величину пика кадмия - на фоне K₂SO₄.

Согласно теоретическим представлениям [9], специфическая адсорбция анионов фона способствует увеличению адсорбции ионов ТБА⁺ вследствие электростатического притяжения положительно заряженного катиона к адсорбированным анионам фона. В результате активная поверхность электрода уменьшается, и ток восстановления электроактивных частиц уменьшается в большей степени, чем в случае проведения электрохимической реакции в присутствии поверхностно-неактивных электролитов, когда в диффуз-

ной части ДЭС находятся преимущественно катионы. Преобладание данных ионов во внешней обкладке ДЭС должно препятствовать адсорбции ионов ТБА⁺ в результате действия сил электростатического отталкивания.

Таблица 1

Значения максимальной степени подавления сигналов Pb²⁺, Cd²⁺ и Zn²⁺ в присутствии различных фоновых электролитов. E_з = -1,4 В, t_з = 60 с, W = 60 мВ/с, C_{Pb} = 2,5·10⁻⁷ М, C_{Cd} = 2,5·10⁻⁷ М, C_{Zn} = 5·10⁻⁷ М, C_{ТБА} = 4,5·10⁻⁴ М

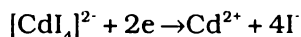
Фон	pH	(I ₀ -I _{ТБА})/I ₀ Pb ²⁺	(I ₀ -I _{ТБА})/I ₀ Cd ²⁺	(I ₀ -I _{ТБА})/I ₀ Zn ²⁺
K ₂ SO ₄	7,2	0,71±0,05	0,41±0,02	0,77±0,08
KClO ₄	6,8	0,69±0,06	0,58±0,05	0,79±0,07
KF	7,2	0,52±0,03	0,81±0,07	0,53±0,04
KCl	7,2	0,79±0,07	0,62±0,06	0,80±0,06
KBr	6,9	0,73±0,07	0,54±0,04	0,70±0,06
KI	7,1	0,97±0,08	0,83±0,08	0,50±0,05

Полученные нами данные не укладываются в рамки простых теоретических представлений – степени подавления сигналов изучаемых элементов неодинаковы на поверхностно-неактивных фонах, когда ДЭС должен иметь примерно одинаковое строение; в присутствии специфически адсорбирующихся анионов степени подавления могут быть меньше, чем в их отсутствие; степени подавления сигналов различных элементов на одном фоне не совпадают, что говорит о более сложном механизме ингибирующего действия ПАВ, чем «блокировка поверхности».

Предполагается [10], что степень подавления зависит от отношения массы иона к его заряду. Однако не уточняется, о массе какого иона идет речь: простого или комплексного. Если исходить из того, что у всех исследованных ионов заряд равен двум, то степень подавления должна быть пропорциональна массе ионов, то есть должна изменяться пропорционально в ряду: Zn²⁺ < Cd²⁺ < Pb²⁺, чего не наблюдается на опыте. Нет и четкой зависимости степени подавления от размеров ионов. Кристаллографические радиусы ионов равны (нм): Zn²⁺ – 0,083; Cd²⁺ – 0,103; Pb²⁺ – 0,132. В растворе радиусы гидратированных ионов изменяются в обратной последовательности: Zn²⁺_{aq} > Cd²⁺_{aq} > Pb²⁺_{aq}, так как ионы с меньшим радиусом, обладая повышенной объемной плотностью заряда, гидратируются в большей степени по сравнению с крупными ионами [11]. Следовательно, скорость диффузии ионов должна изменяться в обратной последовательности, степень ингибирования должна быть максимальной для

ионов цинка. Но поскольку сила тока зависит также от природы фона и pH раствора, то и эта закономерность не соблюдается, и соотношение $\Delta I/I_0$ для различных электролитов изменяется при изменении природы фона, что в особенности относится к фоновым электролитам, анионы которых способны адсорбироваться на поверхности электрода (KCl, KBr, KI).

Ток пика зависит от природы деполаризатора и фона, которые способны вступать друг с другом во взаимодействие, образуя, как правило, комплексные ионы. Зависит ток пика также и от pH раствора, так как ионы цинка, кадмия и свинца в водных растворах гидролизуются, причем в кислой среде гидролиз подавляется, и в растворе преобладают аквакомплексы названных ионов, а в щелочной среде гидролиз усиливается, поэтому в растворе превалируют гидроксокомплексы (MeOH^+). При введении в раствор галогенид-ионов возможно образование комплексов различного состава, соотношение которых определяется значениями констант устойчивости. Следует отметить, что устойчивость гидроксокомплексов ионов свинца и цинка гораздо выше устойчивости их галогенидных комплексов, для кадмия же наиболее устойчивыми являются ионы $[\text{CdI}_4]^{2-}$. В литературе отмечается [12], что именно эти комплексные ионы адсорбируются на поверхности ртутного электрода и принимают участие в процессе электровосстановления:



Таким образом, можно сказать, что зависимость степени подавления сигнала от природы определяемого элемента и фона носит сложный характер, что обусловлено действием сразу нескольких факторов.

На основе ранее проведенных нами экспериментов можно предположить, что облучение электрохимической системы высокочастотным электромагнитным полем приводит к частичной или полной десорбции ПАВ с поверхности электрода, что проявляется в восстановлении сигналов исследуемых элементов, подавленных ПАВ (бутиловым спиртом) [13].

В данной работе изучена возможность устранения мешающего действия ионов TBA^+ на определение свинца, кадмия и цинка при воздействии на электрохимическую систему ВЧ поля, а также оценена эффективность ВЧ воздействия при использовании различных фоновых электролитов. На рис. 3 представлена зависимость относительного увеличения анодного тока пика Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} (где $I_{\text{отн}}$ – это отношение тока пика при

частоте f к току пика в отсутствии TBA^+) от частоты ВЧ поля на 0.1 М KClO_4 ($C_{\text{TBA}^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ М). Как следует из данных рис. 3, сигнал свинца при облучении ВЧ полем восстанавливается полностью, сигнал кадмия восстанавливается до исходного значения и даже превышает его. Ток пика цинка под действием электромагнитного поля увеличивается, но достигает лишь 70% от величины исходного сигнала. Практически для всех исследуемых элементов максимальная степень восстановления сигнала наблюдается при частотах 160–200 МГц.

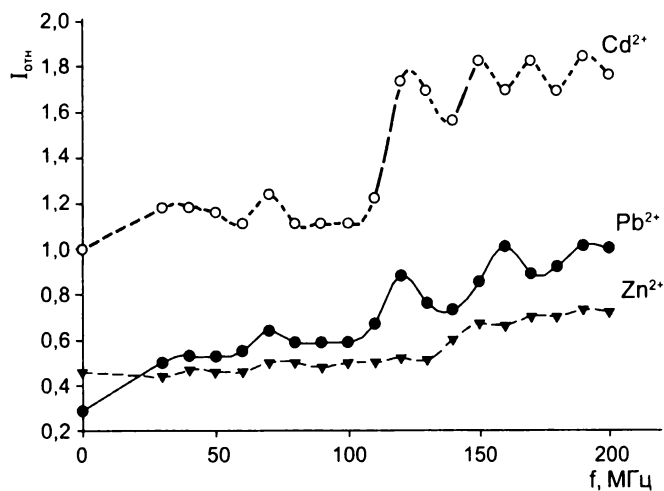


Рис. 3. Зависимость относительного увеличения тока пика Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} от частоты ВЧ поля. Фон 0.1 М KClO_4 , $E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{\text{Pb}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{Cd}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{TBA}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М

Аналогичные исследования были проведены со всеми указанными фоновыми растворами. Данные по максимальным степеням восстановления аналитических сигналов исследуемых элементов при облучении электрохимической системы ВЧ полем при использовании различных фоновых электролитов приведены в табл. 2.

На рис. 4 представлены зависимости степени подавления сигнала Cd^{2+} от концентрации TBA^+ на 0.1 КФМ без облучения ВЧ полем и при частоте 200 МГц, так как при данной частоте практически для всех фоновых электролитов наблюдалось максимальное увеличение сигналов. Видно, что в облученном растворе степень подавления сигнала значительно меньше (уменьшается от 0.8 до 0.2 при максимальной концентрации ПАВ), что позволяет предположить, что электромагнитное поле высокой частоты вызывает десорбцию ионов TBA^+ с поверхности электрода. Это позволяет проводить вольтамперометрический анализ в ВЧ поле без предварительного разрушения ПАВ химическими или фотохимическими методами.

Таблица 2

Значения максимальной степени восстановления токов пиков определяемых элементов и соответствующие им частоты ВЧ поля при использовании различных фоновых электролитов. $E_s = -1,4$ В, $t_s = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{Pb} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{Cd} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{Zn} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{TBA} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ М

Фон	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Zn^{2+}	
	f, МГц	$I_{отн}(max)$	f, МГц	$I_{отн}(max)$	f, МГц	$I_{отн}(max)$
K_2SO_4	170, 200	$1,16 \pm 0,12$	130, 170	$1,41 \pm 0,07$	130, 140	$0,77 \pm 0,05$
$KClO_4$	160, 190	$1,01 \pm 0,07$	190	$1,84 \pm 0,13$	190	$0,73 \pm 0,04$
KF	200	$1,64 \pm 0,14$	200	$1,34 \pm 0,09$	160	$1,00 \pm 0,07$
KCl	160-190	$0,61 \pm 0,06$	200	$1,20 \pm 0,05$	160	$1,00 \pm 0,09$
KBr	60	$0,76 \pm 0,07$	60	$1,39 \pm 0,11$	60	$1,09 \pm 0,09$
KI	-	-	90	$0,51 \pm 0,03$	90, 200	$1,80 \pm 0,10$

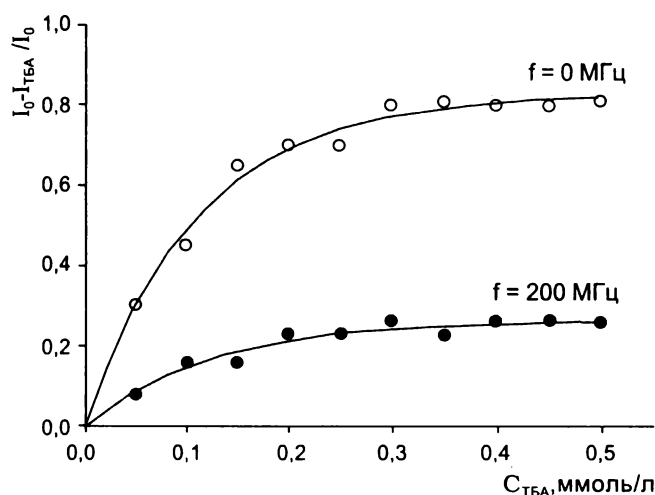


Рис.4. Зависимость степени подавления аналитического сигнала кадмия от концентрации ионов ТБА⁺. Фон 0,1 М KF, $E_s = -1,4$ В, $t_s = 60$ с, $W = 60$ мВ/с, $C_{Cd} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М

На рис.5 представлены градуировочные графики для определения цинка на фоне 0,1 М KBr. Линейная зависимость сохраняется при введении ионов ТБА⁺, но наклон прямой резко уменьшается. При ВЧ воздействии характер зависимости остается прежним, и в результате увеличения сигнала градуировочный график практически совпадает с исходным. Для свинца получены аналогичные результаты. Для кадмия градуировочный график, полученный при облучении ВЧ полем, расположен несколько ниже исходного. Восстановление наклона градуировочных графиков в результате ВЧ воздействия наблюдалось также на фоне 0,1 М KF.

Проведенные исследования показали сложную зависимость степени подавления сигнала от природы определяемого элемента и фонового электролита. Объяснение экспериментальных данных нельзя свести к действию лишь одного фактора. Очевидно, на степень подавления сигнала оказывают влияние как изменение строения двойного электрического слоя ДЭС в присут-

ствии ионов фона, так и изменение химической природы восстанавливающейся частицы. Поскольку восстановление ионов металлов идет параллельно с восстановлением ионов водорода, то, возможно, адсорбция ТБА⁺ и ионов фона изменяет скорость данного процесса и происходит перераспределение парциальных токов восстановления ионов металла и водорода.

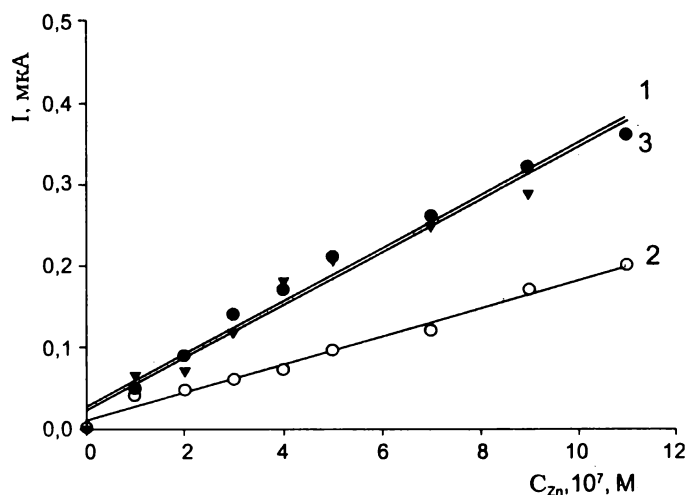


Рис.5. Градуировочные графики цинка. Фон 0,1 М KBr, $E_s = -1,4$ В, $t_s = 60$ с, $W = 60$ мВ/с. 1 – $C_{TBA} = 0$, $f = 0$ МГц; 2 – $C_{TBA} = 4 \cdot 10^{-4}$ М, $f = 0$ МГц; 3 – $C_{TBA} = 4 \cdot 10^{-4}$ М, $f = 150$ МГц

Воздействие ВЧ поля, очевидно, изменяет строение ДЭС; равновесие адсорбционного процесса сдвигается в сторону десорбции ТБА⁺, и ток восстановления определяемых элементов возрастает, т.е. возрастает концентрация амальгамы, и аналитические сигналы определяемых элементов, подавленные ПАВ, восстанавливаются. Восстановление сигналов (частичное или полное) наблюдается при использовании всех изучаемых фонов (комплексообразующих и некомплексообразующих), что позволяет проводить ИВА анализ в высокочастотном поле в присутствии поверхностно-активных веществ.

Данный способ можно рассматривать как низкоэнергетический безреагентный неразрушающий способ пробоподготовки водных растворов к вольтамперометрическому анализу. Следует отметить также экспрессность данного способа пробоподготовки – стационарное значение сигнала устанавливается за 4-6 минут и может быть со-

вмещено с удалением из раствора растворенного кислорода путем барботажа инертного газа. Повторяемость сигналов элементов при проведении анализа с использованием ВЧ поля не отличается от этой характеристики в обычном варианте анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф.Выдра, К.Штулик, А.М.Юлакова / Мир, 1980. 278 с.
2. Лошкарёв Ю.М. Эффекты влияния поверхностно-активных веществ на электровосстановление ионов металлов и их использование в полярографическом анализе // Журн. аналит. хим. 1993. Т.48, №6. С.999-1005.
3. Лошкарёв М.А. О некоторых закономерностях влияния ПАВ на электродные процессы / М.А.Лошкарёв, Ю.М.Лошкарёв, И.П.Кудина // Электрохимия. 1977. Т.13, № 5. С.715-720.
4. Лошкарёв М.А. Влияние природы и степени заполнения органического адсорбата на кинетику электродных процессов (электровосстановление кадмия в присутствии органических анионов) / М.А.Лошкарёв, Ф.И.Данилов, Р.Е.Большой, Л.Г.Сечин // Электрохимия. 1977. Т.13, № 4. С.593-596.
5. Некрасов Л.Н. Влияние катионов тетраалкиламмония на кинетику электрохимического восстановления кислорода в растворах диметилсульфоксида с бинарным и смешанным электролитом фона / Л.Н.Некрасов, Л.Н.Выходцева // Электрохимия. 1995. Т.31, №11. С.1235-1244.
6. Свинцова Л.Д. Электрохимическая пробоподготовка при ИВ определении кадмия, свинца, меди на фоне ПАВ / Л.Д.Свинцова, Н.Н.Чернышова // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №2. С.918-921.
7. Захарова Э.А. Применение фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе // Материалы симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод ИВ». Томск, 2000. С.85-100.
8. Стась И.Е. Влияние ВЧ поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАВ / И.Е.Стась, В.А.Брамин // Известия АлтГУ. 1997. №1. С.89-91.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 239 с.
10. Афанасьев Б.Н., Черепков Н.А. Влияние ионов ПАВ на кинетику электрохимического восстановления ионов и нейтральных молекул / Б.Н.Афанасьев, Н.А.Черепков // Электрохимия. 1986. Т.22, №2. С.170-174.
11. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Мир, 1989. 81 с.
12. Каплин А.А. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле / А.А.Каплин, В.А.Брамин, И.Е.Стась // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, № 4. С.632-635.
13. Атомашко Н.А. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца на различных электродах / Н.А.Атомашко, Т.С.Ивонина, И.Е.Стась // Известия АлтГУ. 2001. Т.21, №3. С.38 - 42.

* * * * *

THE INFLUENCE OF HIGH – FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELD ON THE DESORPTION PROCESS OF TETRABUTYLAMMONIUM IONS AT THE SURFACE OF MERCURY FILM ELECTRODE
T.S.Ivonina, I.E.Stas, B.P.Shipunov

The influence of the nature electroactive particle and background electrolyte on the response Pb(II), Zn(II) and Cd(II) in the presence of tetrabutylammonia ions was showed. The possibility of application of the high-frequency electromagnetic field for removal of surfactant organic substances influence on the analytical signal value was considered.